PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08K 9/04, 9/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

: WO 00/15710

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

23. März 2000 (23.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06809

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. September 1999

(14.09.99)

A1

(30) Prioritätsdaten:

98117342.0

14. September 1998 (14.09.98) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ALUSU-ISSE MARTINSWERK GMBH [DE/DE]; Kölner Strasse 110, D-50127 Bergheim (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICHLER, Hans-Jürgen [DE/DE]; Im Broich 17, D-50189 Elsdorf (DE). PALMER, Michael [DE/DE]; Leipziger Strasse 2, D-50126 Bergheim (DE). HERBIET, René [BE/BE]; Stendrich 150, B-4700 Eupen (BE).
- (74) Anwälte: RITTHALER, Wolfgang usw.; Winter, Brandl & Paitner, Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: SURFACE-MODIFIED FILLING MATERIAL COMPOSITION
- (54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE FÜLLSTOFFZUSAMMENSETZUNG
- (57) Abstract

The invention relates to surface-modified filling material compositions for thermoplastic, duroplastic or elastomeric materials which comprise a halogen-free, flame-retardant filling material. Said filling material is surface-treated with organotitanates and/or with organozirconates and with a siloxane derivative.

(57) Zusammenfassung

Es werden oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzungen für thermoplastische, duroplastische oder elastomere Kunststoffe beschrieben, die einen halogenfreien flammhemmenden Füllstoff umfassen, der mit Organotitanaten und/oder –zirkonaten und einem Siloxanderivat oberflächenbehandelt ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

					CI	Slowenien
Albanien	ES					Slowakei
Armenien	FI	Finnland	_			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Österreich	FR	Frankreich		•		Senegal
Australien	GA	Gabun			-	Swasiland
	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco		Tschad
	GE	Georgien	MD	Republik Moldau		Togo
	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	-	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
		Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
		Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
•			MN	Mongolei	UA	Ukraine
			MR	Mauretanien	UG	Uganda
			MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
••			MX	Mexiko		Amerika
				Niger	UZ	Usbekistan
	-				VN	Vietnam
						Jugoslawien
				•		Zimbabwe
	KP	·			211	
		*				
China		•				
Kuba						
Tschechische Republik	LC			***************************************		
Deutschland	LI					
Dänemark	LK			•••••		
Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
	Armenien Österreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Blasilien Belarus Kanada Zentralafiikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivone Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark	Armenien FI Österreich FR Australien GA Aserbaidschan GB Bosnien-Herzegowina GE Barbados GH Belgien GN Burkina Faso GR Bulgarien HU Benin IE Bussilien IL Belarus IS Kanada IT Zentralafi ikanische Republik JP Kongo KE Schweiz KG Côte d'Ivoite KP Kamerun China KR Kuba KZ Tschechische Republik LC Deutschland LI Dänemark LK	Armenien FI Finnland Österreich FR Frankreich Australien GA Gabun Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich Bosnien-Herzegowina GE Georgien Barbados GH Ghana Belgien GN Guinea Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn Benin IE Irland Bussilien IL Israel Belarus IS Island Kanada IT Italien Zentralafi ikanische Republik JP Japan Kongo KE Kenia Schweiz KG Kirgisistan Côte d'Ivoite KP Demokratische Volksrepublik Kamerun China KR Republik Korea Kuba KZ Kasachstan Tschechische Republik LC St. Lucia Deutschland LI Liechtenstein Dänemark LK Sri Lanka	Armenien Österreich Australien GA Gabun LV Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Barbados GH Ghana MG Belgien GN Guinea MK Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn ML Benin IE Irland MN Bassilien IL Israel Belarus IS Island MW Kanada IT Italien MX Zentralafiikanische Republik JP Japan NE Kongo KE Kenia Schweiz KG Kirgisistan NO Côte d'Toohe KP Demokratische Volksrepublik NZ Kamerun China KR Republik Korea PL Kuba Tschechische Republik LC St. Lucia RU Deutschland LI Liechtenstein SD Dänemark LK Sri Lanka	Armenien Armenien FI Finnland Csterreich Australien Asserbaidschan GB Vereinigtes Königreich Bosnien-Herzegowina Barbados GH Ghana GR Griechenland Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn HU Ungarn ML Mali Benin IE Irland MN Mongolei Busilien Busilien Belarus IS Island Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafiikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Voine KP Demokratische Volksrepublik Kamerun China KR Republik Korea PL Polen China KR Republik Korea Republik Mazedonien MM Malwi Malawi Mauretanien MM Malawi Malawi	Armenien FI Finnland LT Litauen SK Osterreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Australien GA Gabun LV Lettland SZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Belgien GN Guinea MK Die chemalige jugoslawische TM Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Benin IE Irland MN Mongolei UA Busilien II Israel MR Mauretanien UG Belarus IS Island MW Malawi US Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafiikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Cöte d'Ivoine KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Kamerun China KR Republik Korea PL Poten China KR Republik Korea PT Portugal KUBa KZ Kasachstan RO Rumānien TSchechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan Schweden Schweden

WO 00/15710 PCT/EP99/06809

Oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzung, deren Verwendung zur Flammfestausrüstung von thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen, sowie die daraus hergestellten flammgeschützten Kunststoffe

Flammhemmende Füllstoffe, wie z B Magnesium- oder Aluminiumhydroxid, werden zwecks 10 Füllstoffen hergestellten Eigenschaftsprofils diesen der mit Verbesserung des Kunststoffmischungen häufig oberflächenmodifiziert Dies konnte z B mit Salzen von Fettsäuren gemäss DE-A-26 59 933, mit Säuregruppen enthaltenden Polymeren gemäss EP-A-292 233, mit Ethylen-Propylen-Copolymeren EPDM oder Ethylen-Propylen-Terpolymeren und weiteren Zusätzen gemäss EP-B-0 426 196 oder mit speziellen 15 Fettsäurederivaten gemäss WO-A-96/26240 geschehen

Ein Nachteil der Beschichtungen aus dem Stand der Technik ist die fehlende Universalität. So ist zB. bei Beschichtungen gemäss der WO-A-96/26240 der Effekt hinsichtlich der Verbesserung mechanischer Eigenschaften und/oder der Brandeigenschaften bei einigen Kunststoffen, wie zB in EVA, sehr deutlich ausgeprägt, tritt aber bei anderen Systemen, wie zB bei aliphatischen Polyketonen, entweder nur bedingt oder bei Kunststoffen wie zB Polyamiden praktisch nicht auf

Es stellte sich folglich die Aufgabe, oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzungen zu entwickeln, die die Nachteile aus dem Stand der Technik nicht beinhalten, also bei verbesserter Polymerverträglichkeit universeller einsetzbar sind und im Vergleich zum unbeschichteten Füllstoff verbesserte mechanische und rheologische Eigenschaften und / oder verbesserte Brandeigenschaften zeigen Insbesondere bestand die Aufgabe darin, oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzungen zu entwickeln, die im besonderen Masse für die Herstellung von Compounds für Kabelisolierungen geeignet sind.

Die Aufgabe konnte gelöst werden mit den oberflächenmodifizierten Füllstoffzusammensetzungen gemäss Anspruch 1

35

Erfindungsgemäss besteht die Oberflächenmodifizierung des halogenfreien flammhemmenden Füllstoffs aus einem oder mehreren Organotitanaten und/oder -zirkonaten und einem Siloxanderivat

Als halogenfreie flammhemmende Füllstoffe werden Hydroxide des Aluminiums und / oder Hydroxide des Magnesiums, gegebenenfalls in Mischung mit Oxiden des Aluminiums, des Magnesiums, des Titans, des Siliciums oder des Zirkoniums oder mit weiteren Füllstoffmaterialien, wie z. B. Calciumcarbonat, Talkum oder calcinierte oder nicht calcinierte Tone, eingesetzt.

Geeignete Hydroxide des Aluminiums sind z B natürliche Al(OH)₃-haltige Materialien wie z B Hydrargillit oder Gibbsit, (AlO(OH)_x)-haltige Materialien wie z B das Böhmit, oder synthetische Aluminiumhydroxide wie sie z B unter dem Warenzeichen MARTIFIN[®] oder MARTINAL[®] von der Alusuisse Martinswerk GmbH in Bergheim (Deutschland) vertrieben werden.

Geeignete Hydroxide des Magnesiums sind z B. natürliche Mg(OH)2-Typen wie z B das Brucit oder Seewasser-Typen, natürliche Magnesiumhydroxycarbonate wie z B Dawsonit,

Huntit oder Hydromagnesit, oder synthetische Magnesiumhydroxide wie sie z B unter dem Warenzeichen MAGNIFIN® von der Magnifin GmbH in Breitenau (Österreich) vertrieben werden Als Oxide des Aluminiums, des Magnesiums, des Titans oder des Zirkoniums können die handelsüblichen Oxide verwendet werden Je nach gefordertem Eigenschaftsprofil im Kunststoff wird ein Hydroxid des Aluminiums und / oder ein Hydroxid des Magnesiums alleine oder in beliebigen Mischungsverhältnissen mit den genannten Oxiden eingesetzt

Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung kann die Füllstoffzusammensetzung ausserdem ein Melaminderivat und/oder ein Guanaminderivat enthalten Diese Zusätze können zu einer weiteren Verbesserung des Flammschutzes beitragen

Geeignete Derivate des Melamins sind z B das Melamincyanurat/Melaminisocyanurat oder das Melamindiborat. Ein geeignetes Derivat des Guanamins ist z B das Acetoguanamincyanurat

Zum Zweck der besseren Aufbringung kann das Melaminderivat und/oder Guanaminderivat in eine geeignete Trägersubstanz aufgenommen werden. Solche Trägersubstanzen können ausgewählt werden aus Polymeren, deren Schmelzpunkte möglichst unter 150 °C liegen, aus einem geeigneten leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel, welches bei der weiteren Verarbeitung durch Verdampfen entfernt werden kann, oder aus den erfindungsgemäss verwendeten Organotitanaten und / oder -zirkonaten und einem Siloxanderivat

Zweckmässig gelangt das Melaminderivat und/oder Guanaminderivat in einer Menge von 0,01 bis 25 Teilen, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff zum Einsatz.

5

10

5

Geeignete Organotitanate und / oder -zirkonate sind z B solche, wie sie in der Firmenschrift "Ken-React reference manual", Bulletin KR-1084-2 der Kenrich Petrochemicals Inc beschrieben sind oder z B von der Fa DuPont unter dem Handelsnamen TYZOR[®] vertrieben werden.

Geeignete Organotitane bzw Organozirkonate sind beispielsweise

Titan tetra-2-ethylhexanoat, Titan tetrabutanolat, Tetraisopropyl titanat, Triethanolaminzirkonat, Tetra-n-propyl-zirkonat, Tetra-n-butyl-zirkonat, Diethylcitrat Chelat-zirkonat,
(Triisostearyl-isopropyl-titanat), Tris-isooctadecanoato-O-titan (IV)-2-propanolat,
Isooctadecanoato-O-2-propanolato-titan (IV) bis-2-methyl-2-propenoat,
Tris (dodecyl) benzosulfonato-O-titan (IV) 2-propanolat,
Tris (dioctyl) phosphato-O-titan (IV) 2-propanolat,

Bis (dodecyl)benzosulfonato-O-2-propanolato-titan (IV) (4-amino) benzolsulfonat, Methoxydiglycolato-O-titan (IV) tris(2-methyl)-2-propenoat,

Tris (dioctyl) pyrophosphato-O-titan (IV) 2-propanolat,

Methoxydiglycolato-O-titan (IV) tris (2-propenoat),

Tris (3,6-diaza) hexanolato-titan (IV)-2-propanolat,

Oxoethylendiolato-titan (IV) bis [4-(2-phenyl)-2-propyl-2] phenolat,

Titan (IV) bis(dioctyl) pyrophosphato-O-oxoethylendiolat, Addukt mit (Dioctyl-O-hydrogenphosphit),

Tris-(2-methyl)-2-propenoato-O-titan (IV) oxoethylendiolat,

Titan (IV) bis (butyl,methyl) pyrophosphato-O-oxoethylen-diolat, Addukt mit Bis(dioctyl)-

25 hydrogenphosphit,

Ethylendiolato-O-titan (IV) bis (dioctyl) phosphat,

Ethylendiolato-O-titan (IV) bis (dioctyl) pyrophosphat, Addukt mit Bis(dioctyl)-hydrogenphosphit,

Ethylendiolato-O-titan (IV) bis (butyl,methyl) pyrophosphat, Addukt mit Bis(dioctyl)-

30 hydrogenphosphit,

Oxoethylendiolato-titan (IV) bis (dioctyl) pyrophosphat, Addukt mit 2 Mol 2-N,N-Dimethylamino-2-methylpropanol,

Methylpyrophosphato-O-titan (IV) bis (butyl), Addukt mit 2 Mol 2-N,N-Dimethylamino-2-methylpropanol,

Bis (dioctyl) pyrophosphato-O-titan (IV) ethylendiolat-bis-(triethyl)amin-Salz,
Bis (dioctyl) pyrophosphato-O-bis(dialkyl) aminoalkyl-2-methylpropenoat-titan (IV) ethylendiolat,

Ethylendiolato-O-titan (IV) bis (dioctyl) pyrophosphat, Addukt mit 2 Mol Acrylato-O-amin,

Ethylendiolato-O-titan (IV) bis (dioctyl) pyrophosphat, Addukt mit 2 Mol 2-Methylpropeno-amido-N-amin,

Methylpyrophosphato-ethylendiolato-titan (IV) bis (butyl)-bis (dialkyl)aminoalkylacrylat-Salz, Bis (dioctyl) pyrophosphato-O-titan (IV) (bis-2-propenolat-methyl)-2-butanolat, Addukt mit 3

- Mol N,N-Dimethylamino-alkylpropenoamid,
 - Bis (dioctyl) pyrophosphato-O-zirkonium (IV) 2,2-dimethyl-1,3-propandiolat, Addukt mit 2 Mol N,N-Dimethylamino-alkylpropenoamid,
 - Cyclo-bis-2-dimethylaminopyrophosphato-O,O-zirkonium (IV) (2-ethyl, 2-propenolatomethyl) 1,3-propandiolat, Addukt mit 2 Mol Methansulfonsäure,
- Titan (IV) tetrakis-2-propanolat, Addukt mit 2 Mol (Dioctyl) hydrogenphosphat,
 Titan (IV) tetrakis octanolat, Addukt mit 2 Mol (Di-tridecyl) hydrogenphosphit,
 Methylbutanolato-titan (IV) tetrakis (bis-2-propenolat), Addukt mit 2 Mol (Di-tridecyl)-hydrogenphosphit,
- Zirkonium (IV) tetrakis-2,2-(bis-2-propenolatomethyl) butanolat, Addukt mit 2 Mol Ditridecylhydrogenphosphit,
 - Tris-neodecanolato-O-titan (IV) 2,2-(bis-3-propenolatomethyl)butanolat,
 Tris (dodecyl) benzolsulfonato-O-titan (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomtehyl)butanolat,
 Tris (dioctyl) phosphato-O-titan (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
 Tris (dioctyl) pyrophosphato-O-titan (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
- Tris (2-ethylendiamino ethylato-titan (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
 Tris (3-amino) phenylato-titan (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
 Tris (6-hydroxy) hexanoato-O-titan (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
 Cyclo (dioctyl) pyrophosphato-O,O-titan (IV) bis-octanolat,
 Titan (IV) bis-cyclo (dioctyl) pyrophosphat,
- Cyclo-di-2,2-(bis-2-propenolatomethyl) butanolato-pyrophosphato-O,O-zirkonium (IV) 2-ethyl, 2-propenolatomethyl-1,3-propandiolat,
 Cyclo (di-2-ethylhexyl) pyrophosphato-zirkonium (IV) bis-2-ethylhexanolat,
 Tris-neodecanolato-O-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
 Tris (dodecyl) benzolsulfonato-O-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
- Tris (dioctyl) phosphato-O-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat, tris-2-methyl-2-propenolato-O-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,

 Tris (dioctyl) pyrophosphato-O-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,

 Tris-2-propenolato-O-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolato)butanolat,

 Tris (2-ethylendiamino) ethylato-zirkonium (IV) 2,2-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat,
- Bis-(9,10-11,12-diepoxy)octadecanoato-O-zirkonium (IV) bis-(2,2-dimethyl)-1,3-propan-diolat, zirkonium (IV) 2-ethyl-2-propenolatomethyl-1,3-propandiolat-bis-mercaptophenylat,

 Tris (2-amino) phenylato-zirkonium (IV) 1,1-(bis-2-propenolatomethyl)butanolat

Diese Verbindungen können einzeln oder als Mischung verwendet werden

Bevorzugte Organotitanate und/oder -zirkonate sind z B das Titan tetra-2-ethylhexanoat, das Tris-isooctadecanoato-O-titan (IV)-2-propanolat, das (Triisostearyl isopropyl titanat), das Titan tetrabutanolat und das Tetraisopropyl titanat, das Triethanolamin zirkonat, das Tetra-n-propyl zirkonat, das Tetra-n-butyl zirkonat und das Diethylcitrat Chelat-zirkonat.

5

Die Organotitanate und / oder -zirkonate werden zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 10 Teilen, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff eingesetzt

Zum Zweck der Optimierung der mechanischen Eigenschaften, wie z B der Zugfestigkeit, der Reißdehnung und des Elastizitätsmoduls, kann das Organotitanat und / oder -zirkonat in Kombination mit einem geeigneten Silan verwendet werden

Zweckmässig werden solche Silane verwendet, wie sie z B in der DE-A-27 43 682 beschrieben sind oder aus dem Firmenprospekt der Hüls AG Marl, "Lieferprogramm Silane-Kieselsäureester-Metallsäureester,-chelate", Febr 1994, hervorgehen Bevorzugt werden Vinylsilane wie z B Vinyltriethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan, Aminosilane, wie z B N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, Methacrylsilane wie z B (Methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane, Epoxysilane wie z B 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan, oder Alkylsilane wie z B Propyltriethoxysilan eingesetzt.

Gegebenenfalls kann auch eine Mischung der genannten Silane eingesetzt werden

Üblicherweise gelangt das Silan in einer Menge von 0,01 bis 10 Teilen, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff zum Einsatz

Erfindungsgemäss wird der halogenfreie flammhemmende Füllstoff zusätzlich mit einem Siloxanderivat behandelt. Zweckmässig wird als Siloxanderivat ein Polysiloxan eingesetzt Geeignete Polysiloxane sind die Oligoalkylsiloxane, die Polydialkylsiloxane, wie z. B. das Polydimethylsiloxan oder Polydiethylsiloxan, die Polyalkylarylsiloxane, wie z. B. das Polyphenylmethylsiloxan, oder die Polydiarylsiloxane, wie z. B. das Polyphenylsiloxan. Die genannten Siloxane können mit reaktionsfähigen Gruppen wie z. B. Hydroxy, Amino, Vinyl, Acryl, Methacryl, Carboxy oder Glycidyl funktionalisiert sein

35 Bevorzugt werden hochmolekulare Polydialkylsiloxane, die gegebenenfalls mit den oben genannten funktionellen Gruppen modifiziert sind, eingesetzt.

Gegebenenfalls können Mischungen der genannten Siloxanderivate eingesetzt werden Das Siloxanderivat wird in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 20 Teilen, vorzugsweise von 0,05 bis 10 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff eingestezt

Zur Oberflächenmodifizierung wird der halogenfreie flammhemmende Füllstoff zweckmässig in einem geeigneten Mischer, vorzugsweise in einem Mischer, der hohe Scherkräfte ermöglicht, mit den oben erwähnten Coagenzien versehen Die Zugabezeiten bzw -reihenfolgen und die Prozeßtemperaturen sind dabei der Reaktivität der Coagenzien mit der Füllstoffoberfläche anzupassen Es ist ebenso möglich, eine Vormischung der Coagenzien zusammen mit dem halogenfreien flammhemmenden Füllstoff dem Mischer zuzuführen

Vorteilhaft kann auch zunächst ein Additivkonzentrat, ein sogenanntes Masterbatch, hergestellt werden, indem nur eine Teilmenge des Füllstoffes mit den betreffenden Coagenzien gemäss dem genannten Verfahren in einem Mischer mit hohen Scherkräften vermischt wird Dieses sogenannte Masterbatch kann dann auf einfache Weise mit einem technisch weniger aufwendigen Mischaggregat, z B beim Kunden, mit der entsprechenden Menge zusätzlichen Füllstoffes verdünnt und zum einsatzbereiten oberflächenmodifizierten Füllstoff verarbeitet werden

Der auf diese Weise modifizierte halogenfreie flammhemmende Füllstoff kann anschliessend mit dem gewünschten Polymer nach gängigen Methoden zu einem Compound verarbeitet werden Als Compoundieraggregate bieten sich dafür handelsübliche Mischaggregate an, wie z. B. Ein- oder Doppel-Schneckenkneter, Ko-Kneter, Innenmischer oder ein FCM (farrel continuous mixer)

Der erfindungsgemäss oberflächenbehandelte halogenfreie flammhemmende Füllstoff ist für die Flammfestausrüstung von Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren geeignet Aus der Reihe der Thermoplaste sind z B. Polyethylen und seine Copolymere, Polypropylen, EVA und seine Copolymere, EEA und seine Copolymere, Polyamid und seine Copolymere, aliphatische Polyketone oder Polyester geeignet Als Elastomere kommen z B Kautschuke wie EPM,

Polyketone oder Polyester geeignet Als Elastomere kommen z.B. Kautschuke wie EPM, EPDM, SBR, Chloropren- und Nitrilkautschuk in Betracht

Der Gehalt an oberflächenbehandeltem Füllstoff in der betreffenden Polymermatrix bewegt sich, abhängig von dem gewünschten Grad an Flammfestigkeit, in der Regel zwischen 5 und 90% Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 bis 70% Gew.-%, bezogen auf das gefüllte Polymer

Bevorzugt werden die oberflächenbehandelten halogenfreien flammhemmenden Füllstoffe in den genannten Thermoplasten, insbesondere in EVA, EEA, PE, PP, PA und aliphatischen Polyketonen, eingesetzt

35

15

Je nach gefordertem Eigenschaftsprofil können den genannten Füllstoffen ein oder mehrere Oxide des Aluminiums, des Magnesiums, des Titans des Siliciums oder des Zirkoniums zugemischt werden, um z B. Abriebverhalten, Härte oder Bewitterungsverhalten zu steuern

Die genannten Füllstoff-enthaltenden Compounds können zusätzlich faserförmige Verstärkerstoffe enthalten Zu den Faserstoffen zählen beispielsweise Glasfasern, Steinfasern, Metallfasern, polykristalline keramische Fasern, einschliesslich der Einkristalle, den sogenannten "whiskers", ebenso alle aus synthetischen Polymeren herrührenden Fasern, wie z. B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyamid-, Polyacryl-, Polyester- und Polyethylen-Fasern

Falls gewünscht, können die Compounds mit geeigneten Pigmenten und / oder Farbstoffen oder mit weiteren anwendungsbezogenen Zusätzen oder Hilfsstoffen versehen sein

Den einzelnen, in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten physikalischen Messmethoden liegen folgende Standards und Normen zu Grunde:

5

	Melt flow index (MFI)	DIN 53 735
	Zugfestigkeit:	DIN 53 455
	Elastizitätsmodul:	DIN 53 457
	Reissdehnung:	DIN 53 455
10	Schlagzähigkeit:	DIN 53 453
10	Spez. Durchgangswiderstand	DIN 53 482
	Lowest oxygen index (LOI)	ASTM D 28 63
	UL 94	Brandverhalten gemäss Standard der
	OL 34	Underwriter Laboratorien

15

Beispiel 1

Als Füllstoff wurde zunächst 1000 g unbeschichtetes MAGNIFIN[®] H5 (Magnifin GmbH, A-Breitenau) mit einer mittleren spezifischen Oberfläche nach BET von 5 m²/g in einem Heiz-Kühl-Intensivmischer mit 0.8 % (8 g) eines Organotitanates (Titan tetrabutanolat von Du Pont) während 40 min beschichtet. Nach dem Abkühlvorgang im Kühlmischer auf nahezu 40 °C erfolgte eine weitere Beschichtung mit 0,2 % (2 g) eines Polysiloxans (SFR100 von General Electric) und 0,3 % (3 g) eines Aminosilans (N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan von Hüls) bis zum Erreichen der Austragstemperatur von 65°C in den Kühlmischer.

Der beschichtete Füllstoff wurde anschliessend in einem Buss Ko-Kneter in EVA (Escorene Ultra UL00119 von EXXON) zusammen mit 0.3 % Irganox 1010 eingemischt, so dass der Füllstoffgehalt 60 % betrug. Zum Vergleich wurde ebenfalls das unbeschichtete MAGNIFIN® H5 sowie der nur mit einem Aminosilan beschichtete Füllstoff MAGNIFIN® H5IV mit gleichem Füllstoffgehalt eingemischt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse hinsichtlich der rheologischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie des Flammschutzes.

Tabelle 1

	Füllstoffe in EVA				
Eigenschaft	H5 Vergleich	H5IV Vergleich	Erfindung		
MFI 190°C/10 kg (g/10 min)	0.9	0.8	2.6		
Zugfestigkeit (MPa)	11.5	13	13.1		
Reißdehnung (%)	100	176	412		
Spez. Widerst. nach 28 d bei 50°C (Ω cm)	10 ¹¹	10 ¹³	1014		
LOI (% O ₂)	41	44	61		

5

10

15

Als Füllstoff wurde 1000 g unbeschichtetes MAGNIFIN[®] H5 (Magnifin GmbH, A-Breitenau) in einem Heiz-Kühl-Intensivmischer mit 1.0 % (10 g) eines Organotitanates (Titan tetrabutanolat von Du Pont) während 30 min beschichtet. Nach dem Abkühlvorgang im Kühlmischer auf nahezu 40 °C erfolgte bei dieser Temperatur eine weitere Beschichtung mit 3.0 % (30 g) eines Polysiloxans (SFR100 von General Electric).

Der beschichtete Füllstoff wurde anschliessend in einem Buss Ko-Kneter in einem aliphatischen Polyketon (Carilon DP/R 1000-1000 von SHELL) eingemischt, so dass der Füllstoffgehalt 30 % betrug. Zum Vergleich wurde ebenfalls das unbeschichtete MAGNIFIN® H5 sowie der nur mit einem Aminosilan beschichtete Füllstoff MAGNIFIN® H5IV mit gleichem Füllstoffgehalt eingemischt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, der Schlagzähigkeit und des Flammschutzes.

Tabelle 2

Tabelle 2				
	Füllstoffe in aliphatischem Polyketon			
Eigenschaft	H5 Vergleich	H5IV Vergleich	Erfindung	
E-Modul				
(MPa)	2501	2794	2498	

Zugfestigkeit			
(MPa)	41	56	42
Reißdehnung			20
(%)	3.0	6.4	30
Schlagzähigkeit	mit Bruch	mit Bruch	ohne Bruch
(kJ/m^2)	20.8	72	
UL94 V	V2	nicht erreicht	V1
LOI			
(% O ₂)	30	30	32

5

10

Als Füllstoff wurde 1000 g unbeschichtetes MAGNIFIN® H5 (Magnifin GmbH, A-Breitenau) in einem Heiz-Kühl-Intensivmischer mit 0.5 % (5 g) eines Organotitanates (Isopropyl triisostearoyl titanat von Ken-React) und 0.3 % eines Aminosilans (N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan von Hüls) während 10 min beschichtet. Nach dem Abkühlvorgang im Kühlmischer auf nahezu Raumtemperatur erfolgte eine weitere Beschichtung mit 4.0 % (40 g) eines Polysiloxans (Baysilon MH15 von Bayer), das gleichzeitig als Trägersubstanz für das Melamincyanurat (Plastisan B von 3 V, ebenfalls 4.0 %) fungiert.

15 Der beschichtete Füllstoff wurde anschliessend in einem Buss Ko-Kneter in PA 12 (Vestamid L1670 von HÜLS) eingemischt, so dass der Füllstoffgehalt 60 % betrug. Zum Vergleich wurde ebenfalls das unbeschichtete MAGNIFIN[®] H5 sowie der nur mit einem Aminosilan beschichtete Füllstoff MAGNIFIN[®] H5IV mit gleichem Füllstoffgehalt eingemischt. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse hinsichtlich des Flammschutzes.

Tabelle 3

Füllstoff	PA + H5 Vergleich	PA + H5IV Vergleich	Erfindung
LOI (% O ₂)	48	43	62

Als Füllstoff wurde 1000 g unbeschichtetes MAGNIFIN® H5 (Magnifin GmbH, A-Breitenau) in einem Heiz-Kühl-Intensivmischer mit 1,5 % (15 g) eines Organotitanates (Isopropyl triisostearoyl titanat von Ken-React) während 10 min beschichtet. Nach dem Abkühlvorgang im Kühlmischer auf nahezu Raumtemperatur erfolgte eine weitere Beschichtung mit 0.5 % (5 g) eines Polysiloxans (Baysilon MH15 von Bayer)

Der beschichtete Füllstoff wurde anschliessend in einem Buss Ko-Kneter in Polypropylen (Novolen 3200 H von BASF) eingemischt, so dass der Füllstoffgehalt 65 % betrug. Zum Vergleich wurde ebenfalls das unbeschichtete MAGNIFIN[®] H5 mit gleichem Füllstoffgehalt eingemischt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse hinsichtlich der rheologischen und mechanischen Eigenschaften.

15 Tabelle 4

	Füllstoffe in P	Füllstoffe in Polypropylen			
Eigenschaft	H5 Vergleich	Erfindung			
MFI 230°C/5 kg (g/10 min)	nicht messbar	8.1			
E-Modul (MPa)	3295	1623			
Zugfestigkeit (MPa)	20.2	13.1			
Reißdehnung (%)	1.1	142			
Schlagzähigkeit (kJ/m²)	mit Bruch	ohne Bruch			

Als Füllstoff wurde zunächst 1000 g unbeschichtetes MARTINAL® OL-104/LE (Alusuisse Martinswerk GmbH, D-Bergheim) mit einer mittleren spezifischen Oberfläche nach BET von 4 m²/g in einem Heiz-Kühl-Intensivmischer mit 1.0 % (10 g) eines Organotitanates (Isopropyl triisostearoyl titanat von Ken-React) während 30 min beschichtet. Nach dem Abkühlvorgang im Kühlmischer auf nahezu 40 °C erfolgte eine weitere Beschichtung mit 0,5 % (5 g) eines Polysiloxans (AK 350 von Wacker) bis zum Erreichen der Austragstemperatur von 65 °C in den Kühlmischer.

10

Der beschichtete Füllstoff wurde anschliessend in einem Buss Ko-Kneter in EVA (Escorene Ultra UL00119 von EXXON) zusammen mit 0.3 % Irganox 1010 eingemischt, so dass der Füllstoffgehalt 60 % betrug. Zum Vergleich wurde ebenfalls das unbeschichtete MARTINAL® OL-104/LE sowie der nur mit einem Aminosilan beschichtete Füllstoff MARTINAL® OL-104/I mit gleichem Füllstoffgehalt eingemischt. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse hinsichtlich der rheologischen und der mechanischen Eigenschaften. Der Vorteil besteht in dem günstigeren Fließverhalten (höherer MFI) und der hohen Reißdehnung von hier 431%.

20

Tabelle 5

	Füllstoffe in EVA				
Eigenschaft	OL-104/LE Vergleich	OL-104/I Vergleich	Erfindung		
MFI 190/10 (g/10 min)	1.5	1.3	2.0		
Zugfestigkeit (MPa)	10.1	13.1	7.7		
Reißdehnung	135	207	431		

Patentansprüche

- Oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzung für thermoplastische, duroplastische oder elastomere Kunststoffe, umfassend einen halogenfreien flammhemmenden Füllstoff, der mit einem oder mehreren Organo-titanaten und / oder -zirkonaten und einem Siloxanderivat oberflächenbehandelt ist
- Füllstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Melaminderivat und / oder ein Guanaminderivat enthalten ist
 - Füllstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminderivat und / oder das Guanaminderivat in einer Menge von 0,01 bis 25 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff enthalten ist
- Füllstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Organotitanat und / oder -zirkonat in einer Menge von 0,01 bis 10 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff enthalten ist
- Füllstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Organotitanat und / oder -zirkonat in Kombination mit einem Silan enthalten ist.
 - 6. Füllstoffzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan in einer Menge von 0,01 bis 10 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff enthalten ist
 - 7. Füllstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Siloxanderivat in einer Menge von 0,01 bis 20 Teilen pro 100 Teilen halogenfreier flammhemmender Füllstoff enthalten ist.
 - 8. Füllstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, das als halogenfreier flammhemmender Füllstoff ein oder mehrere Hydroxide des Aluminiums und / oder ein oder mehrere Hydroxide des Magnesiums, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren Oxiden des Aluminiums, des Magnesiums, des Titans, des Siliciums oder des Zirkoniums oder mit weiteren Füllstoffmaterialien enthalten sind

25

30

- Verwendung einer oberflächenmodifizierten Füllstoffzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als halogenfreier flammhemmender Füllstoff in einer Menge von 5 Gew.% bis 90 Gew % in einem Thermoplast, einem Duroplast oder einem Elastomer
- Thermoplast, Duroplast oder Elastomer enthaltend eine oberflächenmodifizierte Füllstoffzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8



ter onal Application No

CLASSIFI PC 7	COSK9/04 COSK9/06		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ation and IPC	
B. FIELDS S			
Minimum doc IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification COSK	on sympols)	
	on searched other than minimum documentation to the extent that s		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data ba	ise and where practical search terms used)	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document with indication where appropriate of the re	elevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 227 139 A (SHELL INT RESEAR 1 July 1987 (1987-07-01) page 3, line 34 - line 38 claims 1-14	CH)	1-10
A	US 4 853 154 A (ICENOGLE RONALD 1 August 1989 (1989-08-01) claims 1-11	D ET AL)	1-10
A	US 4 525 494 A (ANDY ROBERT) 25 June 1985 (1985-06-25) claim 1	. •	1-10
Fu	inther documents are listed in the continuation of box C	X Patent family members are listed	d in annex
"A" docur cons "E" earlie filling "L" docur which citat "O" docu othe	ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance or document but published on or after the international of date ment which may throw doubts on priority claim(s) or this cited to establish the publication date of another lition or other special reason (as specified) iment referring to an oral disclosure, use, exhibition or armeans iment published prior to the international filing date but in than the pnority date claimed	"T" later document published after the into or priority date and not in conflict wit cited to understand the principle of the invention." "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvi in the art. "A" document member of the same pater.	n the application but heavy underlying the claimed invention to the considered to locument is taken alone claimed invention inventive step when the nore other such docu-ous to a person skilled
	ne actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	6 January 2000	19/01/2000	
Name an	nd mailing address of the ISA European Patent Office P B 5818 Palentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040 Tx 31 651 epo nl.	Authorized officer Siemens, T	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

dormation on patent family members

PCT/EP 99/06809

Patent document cited in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
EP 0227139	A	01-07-1987	US AU AU BR DE DE DE FI JP NZ US	4622352 A 4622350 A 89585 T 585096 B 6566786 A 8605782 A 1307864 A 3688454 T 565386 A 0427352 A 2054615 T 864793 A,B, 2070115 C 7098888 B 62131052 A 172055 B 218397 A 4859366 A 4853154 A	11-11-1986 11-11-1986 15-06-1993 08-06-1987 25-08-1987 25-08-1987 22-09-1992 24-06-1993 30-09-1993 28-05-1987 15-05-1991 16-08-1994 28-05-1987 10-07-1996 25-10-1995 13-06-1987 22-02-1993 28-06-1989 22-08-1989 01-08-1989
US 4853154	A	01-08-1989	AT AU BR CA DE DE DE DF IP JP NO NZ	89585 T 585096 B 6566786 A 8605782 A 1307864 A 3688454 T 565386 A 0227139 A 0427352 A 2054615 T 864793 A,B, 2070115 C 7098888 B 62131052 A 172055 B 218397 A	15-06-1993 08-06-1989 04-06-1987 25-08-1987 22-09-1992 24-06-1993 30-09-1993 28-05-1987 01-07-1987 15-05-1991 16-08-1994 28-05-1987 10-07-1996 25-10-1995 13-06-1987 22-02-1993 28-06-1989
US 4525494	Α	25-06-1985	GB JP	2176490 A,B 61293243 A	31-12-1986 24-12-1986

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

A KLASSIF	izierung des anmeldungsgegenstandes C08K9/04 C08K9/06		
17K /	CARVALA CAOVALOO		
	(D) and a second of Vicentia	Skatian and day IDV	
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassif ICHIERTE GEBIETE	ikation und der (FK	
Recherchier	er Mindestprutstott (Klassifikationssystem und Klassifikationssympote	1	
IPK 7	C 08K		
	te aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen sowi	est diese unter die recherchenen Gebiete	allen
Hecherchien	te aber nicht zum mindestprüfsten gehörende Vereinendistribingen 35 M	an diese diner die rearrandmentan Gestelle	
Manage and an	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	ne der Datenbank und evti verwendete S	uchbe griffe)
wanteno de	Triginglorialen nechelore konsultare ciclarenische Consultari		
C ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	ger in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
A	EP 0 227 139 A (SHELL INT RESEARCH	1)	1-10
	1. Juli 1987 (1987-07-01) Seite 3, Zeile 34 - Zeile 38		
	Ansprüche 1-14		
	US 4 853 154 A (ICENOGLE RONALD D	ET AL)	1-10
A	1. August 1989 (1989-08-01)	ET AL)	1 10
	Ansprüche 1-11		
A	US 4 525 494 A (ANDY ROBERT)	;	1-10
\ ^	25. Juni 1985 (1985-06-25)		
	Anspruch 1		
ł			
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
' Besonde	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	n internationalen Anmeldedatum it worden list und mit der
aber	entlichung, die den allgemeinen Stand, der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert sondern nu Erfindung zugrundeljegenden Prinzips	ir zum verstandnis des der
Anm		Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede	utung: die beanspruchte Erfindung
sche	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen oder durch die das Veröffentlichung gedatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentl erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	achtet werden
solic	oren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie gefuhrt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m	ked beruhend betrachtet
"O" Veröf	entlichung die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachman	n Verbindung gebracht wird und
"P" Veroft		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derseibe	n Patentiamilie ist
Datum de	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts
	6. Januar 2000	19/01/2000	
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
1	Tel (+31-70) 340-2040 Tx 31 651 epo nl,	Siemens, T	

INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT

nur _ . die zur selben Patentfamilie gehoren

nales Aktenzeichen PCT/EP 99/06809

		Truiter	99/00809
Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0227139 A	01-07-1987	US 4622352 A US 4622350 A AT 89585 T AU 585096 B AU 6566786 A BR 8605782 A CA 1307864 A DE 3688454 T DK 565386 A EP 0427352 A ES 2054615 T FI 864793 A,B, JP 2070115 C JP 7098888 B JP 62131052 A NO 172055 B NZ 218397 A US 4859366 A US 4853154 A	11-11-1986 11-11-1986 15-06-1993 08-06-1989 04-06-1987 25-08-1987 22-09-1992 24-06-1993 30-09-1993 28-05-1987 15-05-1991 16-08-1994 28-05-1987 10-07-1996 25-10-1995 13-06-1987 22-02-1993 28-06-1989 22-08-1989 01-08-1989
US 4853154 A	01-08-1989	AT 89585 T AU 585096 B AU 6566786 A BR 8605782 A CA 1307864 A DE 3688454 T DK 565386 A EP 0227139 A EP 0427352 A ES 2054615 T FI 864793 A,B, JP 2070115 C JP 7098888 B JP 62131052 A NO 172055 B NZ 218397 A	15-06-1993 08-06-1989 04-06-1987 25-08-1987 22-09-1992 24-06-1993 30-09-1993 28-05-1987 01-07-1987 15-05-1991 16-08-1994 28-05-1987 10-07-1996 25-10-1995 13-06-1987 22-02-1993 28-06-1989
US 4525494 A	25-06-1985	GB 2176490 A,B JP 61293243 A	31-12-1986 24-12-1986